

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 2 月 10 日 (10.02.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/013293 A1

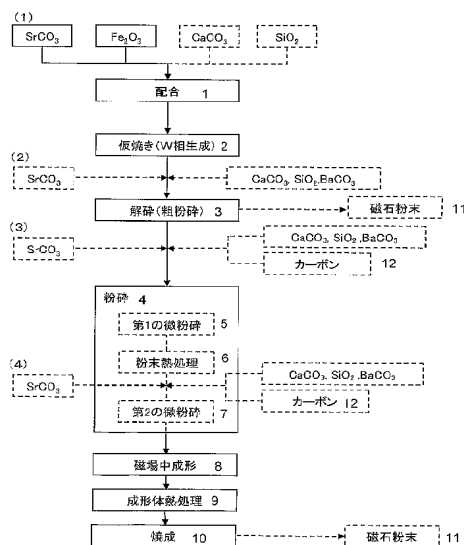
- (51) 国際特許分類⁷: H01F 1/11, C04B 35/26
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/010593
- (22) 国際出願日: 2004 年 7 月 20 日 (20.07.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-204951 2003 年 7 月 31 日 (31.07.2003) JP
特願 2003-435404
2003 年 12 月 26 日 (26.12.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): TDK
株式会社 (TDK CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038272
東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 Tokyo (JP).

- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 皆地 良彦 (MI-
NACHI, Yoshihiko) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日
本橋一丁目 1 3 番 1 号 TDK株式会社内 Tokyo (JP).
長岡 淳一 (NAGAOKA, Junichi) [JP/JP]; 〒1038272 東
京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 TDK株式会
社内 Tokyo (JP). 伊藤 昇 (ITO, Noboru) [JP/JP]; 〒1038272
東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 TDK株式
会社内 Tokyo (JP). 倉澤 俊佑 (KURASAWA, Syunsuke)
[JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番
1 号 TDK株式会社内 Tokyo (JP). 村瀬 琢 (MURASE,
Taku) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目
1 3 番 1 号 TDK株式会社内 Tokyo (JP). 高川 建弥
(TAKAGAWA, Kenya) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央
区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 TDK株式会社内 Tokyo
(JP). 梅田 秀信 (UMEDA, Hidenobu) [JP/JP]; 〒1038272

[続葉有]

(54) Title: FERRITE MAGNETIC MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCING HEXAGONAL W TYPE FERRITE MAGNETIC MATERIAL

(54) 発明の名称: フェライト磁性材料及び六方晶W型フェライト磁性材料の製造方法



- 1...COMPOUNDING
2...CALCINATION (W PHASE FORMATION)
3...CRUSHING (COARSE PULVERIZATION)
4...PULVERIZATION
5...FIRST FINE PULVERIZATION
6...HEAT TREATMENT OF POWDER
7...SECOND FINE PULVERIZATION
8...MOLDING IN MAGNETIC FIELD
9...HEAT TREATMENT OF MOLDED ARTICLE
10...FIRING
11...MAGNET POWDER
12...CARBON

(57) Abstract: A ferrite magnetic material which comprises a composition represented by the empirical formula: $AFe^{2+}_aFe^{3+}_bO_{27}$ [wherein $1.1 \leq a \leq 2.4$, $12.3 \leq b \leq 16.1$, and A represents at least one element selected from among Sr, Ba and Pb] as a main component and also comprises, as sub-components, a Ca component and a Si component so as to satisfy the formula: $CaCO_3/SiO_2 = 0.5$ to 1.38 (mole ratio) when the Ca and Si components are converted to $CaCO_3$ and SiO_2 , respectively. Incorporation of Ca and Si components into a ferrite magnetic material in such a manner as to satisfy the formula: $CaCO_3/SiO_2 = 0.5$ to 1.38 (mole ratio) allows the material to exhibit a high level of coercive force (HcJ) and a high level of remanent magnetic flux density (Br) in combination.

(57) 要約: 本発明は、組成式: $AFe^{2+}_aFe^{3+}_bO_{27}$ (ただし、 $1.1 \leq a \leq 2.4$ 、 $12.3 \leq b \leq 16.1$ 、Aは、Sr、Ba及びPbから選択される少なくとも1種の元素)で表される組成物を主成分とし、副成分としてCa成分を $CaCO_3$ 換算し、Si成分を SiO_2 換算したときに $CaCO_3/SiO_2 = 0.5 \sim 1.38$ (モル比) だけ含むことを特徴とするフェライト磁性材料である。 $CaCO_3/SiO_2 = 0.5 \sim 1.38$ (モル比) とすることにより、保磁力 (HcJ) 及び残留磁束密度 (Br) を高いレベルで兼備させることができる。



東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 大場 充 (OBA, Mitsuru); 〒1010032 東京都千代田区岩本町 1 丁目 4 番 3 号 KMビル 8 階 大場国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

フェライト磁性材料及び六方晶W型フェライト磁性材料の製造方法

5 技術分野

本発明は、ハードフェライト材料、特に六方晶W型フェライト磁石に好適に用いることのできるフェライト磁性材料に関するものである。

背景技術

- 10 従来、 $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ に代表されるマグネトプランバイト型六方晶フェライト、つまりM型フェライトがフェライト焼結磁石の主流をなしてきた。このM型フェライト磁石については、フェライト結晶粒径を単磁区粒径に近づけること、フェライト結晶粒を磁気異方性方向に揃えること及び高密度化することを主眼に高性能化の努力が続けられてきた。その努力の結果、M型フェライ
- 15 ト磁石の特性はその上限に近づいており、飛躍的な磁気特性の向上を望むのは難しい状況にある。

- M型フェライト磁石を凌駕する磁気特性を示す可能性をもつフェライト磁石として、W型のフェライト磁石が知られている。W型フェライト磁石はM型フェライト磁石より飽和磁化 ($4\pi\text{I}_s$) が10%程度高く、異方性磁界が同程度である。特許文献1 (特表2000-501893号公報) には、 $\text{SrO} \cdot 2(\text{FeO}) \cdot n(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ であり、 n が7.2~7.7を満足する組成からなり、焼結体の平均結晶粒径が $2\mu\text{m}$ 以下、 $(\text{BH})_{\text{max}}$ が 5MGoe 以上のW型フェライト磁石が開示されている。このW型フェライト磁石は、1) SrO_3 と Fe_2O_3 を所要のモル比で混合する、2) 原料粉末にCを添加する、3)
- 25 仮焼きする、4) 仮焼き後に CaO 、 SiO_2 、Cをそれぞれ添加する、5) 平均粒径 $0.06\mu\text{m}$ 以下に粉碎する、6) 得られた粉碎粉を磁場中で成形する、7) 非酸化性雰囲気中で焼成する、の各工程を経て製造されることが記載されている。

また、特許文献 2（特開平 1 1－2 5 1 1 2 7 号公報）には、従来の M 型フェライトを越える最大エネルギー積を有し、かつ従来とは異なる組成の W 型フェライト磁石として、基本組成が原子比率で $MO \cdot x FeO \cdot (y - x / 2) Fe_2O_3$ （M は Ba、Sr、Pb、La の内の 1 種または 2 種以上）、 $1.7 \leq x \leq 2.1$ 、 $8.8 \leq y \leq 9.3$ で表されることを特徴とするフェライト磁石が開示されている。

さらに、特許文献 3（特開 2 0 0 1－8 5 2 1 0 号公報）には、従来の M 型フェライトよりも優れた磁気特性をもつフェライト系焼結磁石として、A を Ba、Sr、Ca 或いは Pb のうちの 1 又は 2 以上とし、B を Fe、Co、Ni、Mn、Mg、Cr、Cu、Zn のうちの 1 種又は 2 種以上としたとき、組成式 $AO \cdot 2 (BO) \cdot 8 Fe_2O_3$ で表される W 型フェライト相に、A を Ba、Sr、Ca 或いは Pb のうちの 1 種又は 2 種以上とした組成式 $AO \cdot 6 Fe_2O_3$ で表される M 型フェライト相と組成式 Fe_3O_4 で表されるマグネタイト相の 1 種または 2 種を混在させた複合材料からなり、該 W 型フェライト相のモル比が 6 0～9 7 % で、且つその平均結晶粒径が $0.3 \sim 4 \mu m$ であり、特定方向の磁気異方性を有することを特徴とするフェライト系焼結磁石が開示されている。

特許文献 1～3 に開示された W 型のフェライト磁石は、例えば特許文献 1 であれば $SrO \cdot 2 (FeO) \cdot n (Fe_2O_3)$ の n を 7.2～7.7 とするよう
に、基本的な組成（主組成）を主眼において検討がなされている。一方で、フェライト磁石は、保磁力の向上あるいは結晶粒径の調整を目的に副成分として SiO_2 及び $CaCO_3$ を所定量添加する。したがって、副成分をも考慮して主組成を検討することが、実用的な W 型のフェライト系焼結磁石を得るためには重要である。ところが、特許文献 1～3 を含め、このような検討が報告された事例を見出すことができない。

そこで本発明では、副成分をも考慮したフェライト磁性材料の最適な組成を提供することを課題とする。

発明の開示

本発明は、以上のような技術的課題に基づいてなされたもので、組成式： $AFe^{2+}_aFe^{3+}_bO_{2.7}$ （ただし、 $1.1 \leq a \leq 2.4$ 、 $12.3 \leq b \leq 16.1$ 、Aは、Sr、Ba及びPbから選択される少なくとも1種の元素）で表される組成物を主成分とし、副成分としてCa成分を $CaCO_3$ 換算し、Si成分をSiO₂換算したときに $CaCO_3/SiO_2 = 0.5 \sim 1.38$ （モル比）だけ含むことを特徴とするフェライト磁性材料である。

- 本発明のフェライト磁性材料は、主成分と副成分との組成を最適化し、さらには製造工程を改善することによって、3 kOe以上の保磁力（H_cJ）及び4.5 kG以上の残留磁束密度（B_r）を兼備することを可能とする。
- 10 本発明によるフェライト磁性材料は、種々の形態で実用に供することができる。

- 具体的には、本発明によるフェライト磁性材料は、フェライト焼結磁石に適用することができる。フェライト焼結磁石に適用する場合、その焼結体は平均結晶粒径が0.8 μm以下であることが望ましい。
- 15 また、本発明によるフェライト磁性材料は、フェライト磁石粉末に適用することができる。このフェライト磁石粉末は、ボンド磁石に用いることができる。つまり、本発明によるフェライト磁性材料は、樹脂中に分散されるフェライト磁石粉末としてボンド磁石を構成することができる。

- さらに本発明によるフェライト磁性材料は、膜状の磁性層として磁気記録媒体を構成することもできる。
- 20

- 本発明によるフェライト磁性材料は、六方晶W型フェライト（W相）が主相をなすことが望ましい。ここで、主相とは、X線回折強度から算定されるW相のモル比が70%以上であることをいう。本発明のフェライト磁性材料によれば、W相を単相とする、すなわち、W相のモル比をほぼ100%とすることも可能である。
- 25

また本発明によるフェライト磁性材料は、Ca成分を $CaCO_3$ 換算で0.3～1.5 wt%及びSi成分をSiO₂換算で0.1～1.8 wt%の範囲で含むことが望ましい。

本発明は、また、A（ただし、AはSr、Ba及びPbから選択される少なくとも1種の元素）及びFeを含む原料粉末を得る工程（a）と、原料粉末を所定温度で所定時間保持することにより仮焼き体を得る工程（b）と、仮焼き体を粉砕する工程（c）とを備え、Ca成分を CaCO_3 換算し、Si成分をSi O_2 換算したときに、工程（b）の前及び／又は後に CaCO_3 及び／又はSi O_2 を添加することにより、モル比で $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2=0.5\sim1.38$ のCa成分及びSi成分を含有させることを特徴とする六方晶W型フェライト磁性材料の製造方法を提供する。

以上の製造方法は、いくつかの形態を包含している。

10 例えば、Ca成分を CaCO_3 換算し、Si成分をSi O_2 換算したときに、工程（b）の前に CaCO_3 及びSi O_2 をモル比で $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2=0.5\sim1.38$ 添加した場合には、工程（c）における粉砕によりフェライト磁石粉末を作製する形態を包含している。また、同様に、工程（b）の前に CaCO_3 及びSi O_2 をモル比で $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2=0.5\sim1.38$ 添加した
15 場合には、工程（c）で得られた粉砕粉末を焼成してフェライト焼結磁石を作製する形態を包含している。

また、Ca成分を CaCO_3 換算し、Si成分をSi O_2 換算したときに、工程（b）の後に CaCO_3 及びSi O_2 をモル比で $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2=0.5\sim1.38$ 添加した場合には、工程（c）で得られた粉砕粉末を焼成してフェ
20 ライト焼結磁石を作製する形態を包含している。また、当該フェライト焼結磁石を粉砕してフェライト磁石粉末を作製する形態を包含している。

さらに、本発明では、Ca成分を CaCO_3 換算し、Si成分をSi O_2 換算したときに、工程（b）の前に CaCO_3 のみを添加し、工程（b）の後に CaCO_3 及び／又はSi O_2 を添加することにより、 CaCO_3 及びSi O_2 をモル
25 比で $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2=0.5\sim1.38$ とし、工程（c）で得られた粉砕粉末を焼成してフェライト焼結磁石を作製する形態を包含している。

なお本発明の六方晶W型フェライト磁性材料の製造方法において、前記原料粉末は、 Al_2O_3 と Fe_2O_3 を1：8.0～1：8.6、さらには1：8.3～

1 : 8. 5 のモル比で含むことが望ましい。

本発明のフェライト焼結磁石を製造する場合、A (S r、B a 及びP b から選択される少なくとも 1 種の元素) は、所定量を工程 (b) の前に全て添加する以外に、工程 (b) の後にその一部を添加することもできる。このような製造工程を採用することにより、磁気特性の向上を図ることができる。つまり本発明は、原料粉末が、 $AC O_3$ 粉末と $F e_2 O_3$ 粉末とを含み、仮焼き体を得る工程 (b) の後に $AC O_3$ 粉末を所定量添加した後に仮焼き体を粉砕する工程 (c) を実施することができる。

10 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明によるフェライト焼結磁石の製造工程概要を示すフローチャート、第 2 図は実施例 1 における磁性材料の組成及びその磁気特性、組織を示す図表、第 3 図は実施例 1 における $CaCO_3/SiO_2$ と焼結磁石の平均結晶粒径の関係を示す図表、第 4 図は実施例 1 における $SrCO_3$ を仮焼き後に添加した場合の磁気特性の測定結果を示す図表、第 5 図は実施例 4 における磁性材料の組成及びその磁気特性、組織を示す図表、第 6 図は実施例 4 ~ 7 における、配合組成、焼結体の磁気特性等の測定結果を示す図表、第 7 図は実施例 4 における、配合時の Ca 成分添加量と保磁力 ($H_c J$) の関係を示すグラフ、第 8 図は実施例 4 における、配合時の Ca 成分添加量と残留磁束密度 (B_r) の関係を示すグラフ、第 9 図は実施例 5 における、配合時の Ca 成分添加量と平均結晶粒径との関係を示すグラフ、第 10 図は実施例 5 における、配合時の Ca 成分添加量と保磁力 ($H_c J$) との関係を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

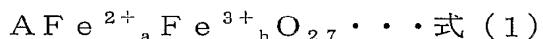
25 以下、本発明をその実施の形態に基づいて詳細に説明する。

W 型フェライトとして、Z n-W 型フェライト、F e-W 型のフェライトがある。Z n をその組成に含む Z n-W 型フェライトは、F e-W 型のフェライトよりも高い残留磁束密度 (B_r) を示す。また、Z n-W 型フェライトは大

気中で焼成が可能であるため、量産しやすいという利点がある。その一方で、Zn-W型フェライトは異方性磁界が低いために、保磁力(H_cJ)が低いという問題がある。この問題を解消し、高特性のW型フェライトを得るために、本発明では、Fe²⁺をその組成に含むFe-W型のフェライトを対象とする。

- 5 ここで、本発明では、W相のモル比が70%以上のときに、W相が主相であると称する。磁気特性の観点から、W相のモル比は70%以上がよく、好ましくは95%以上、より好ましくはほぼ100%（単相）である。本発明におけるモル比は、W型フェライト、M型フェライト、ヘマタイト、スピネルそれぞれの粉末を所定比率で混合した基準試料のX線回折強度を求めておき、このX
- 10 線回折強度を基準として比較算定することにより算出するものとする（後述する実施例でも同様である）。

本発明のフェライト磁性材料は、以下の組成式（1）からなる主組成を有している。



- 15 ただし、1. 1 ≤ a ≤ 2. 4、12. 3 ≤ b ≤ 16. 1、Aは、Sr、Ba及びPbから選択される少なくとも1種の元素である。Aとしては、Sr及びBaの少なくとも1種が好ましく、磁気特性の観点からSrが特に好ましい。

- Fe²⁺の割合を示すaは、1. 1 ≤ a ≤ 2. 4の範囲とする。aが1. 1未満になると、W相よりも飽和磁化(4πI_s)の低いM相、Fe₂O₃（ヘマタイト）相が生成して、飽和磁化(4πI_s)が低下してしまう。一方、aが2. 4を超えると、スピネル相が生成して、保磁力(H_cJ)が低下してしまう。よって、aは、1. 1 ≤ a ≤ 2. 4の範囲とする。aの望ましい範囲は1. 5 ≤ a ≤ 2. 4、より望ましい範囲は1. 6 ≤ a ≤ 2. 1である。
- 20

- Fe³⁺の割合を示すbは、12. 3 ≤ b ≤ 16. 1の範囲とする。bが12. 3未満又は16. 1を超えると、高いレベルでの保磁力(H_cJ)及び残留磁束密度(B_r)を兼備させることができないからである。bの望ましい範囲は12. 9 ≤ b ≤ 15. 6、より望ましい範囲は12. 9 ≤ b ≤ 14. 9である。
- 25 ただし、後述する実施例1と2の比較より、原料としてのSrCO₃の一部を仮

焼き後に添加することにより、高いレベルでの保磁力（ $H_c J$ ）及び残留磁束密度（ B_r ）を兼備させることのできる b の範囲を拡大することができる。

本発明によるフェライト磁性材料は、上記の主組成の他に例えば $CaCO_3$ 及び SiO_2 に起因する Ca 成分及び Si 成分を含んでいる。これら成分はフェライト磁性材料中の主に粒界相に存在するが、その形態は明確ではない。 $CaCO_3$ 及び SiO_2 は、前述したように、フェライト磁性材料において、従来から保磁力（ $H_c J$ ）、結晶粒径の調整等を目的として添加されていたものである。しかるに、本発明者等は組成式（1）で示す主組成において、 $CaCO_3$ 及び SiO_2 を所定の比率で含むことにより、高いレベルで保磁力（ $H_c J$ ）及び残留磁束密度（ B_r ）を兼備するフェライト焼結磁石が得られることを確認した。この所定の比率（モル比）とは、 $CaCO_3/SiO_2 = 0.5 \sim 1.38$ である。望ましい $CaCO_3/SiO_2$ は $0.6 \sim 1.1$ 、さらに望ましい $CaCO_3/SiO_2$ は $0.65 \sim 1.0$ である。なお、 $CaCO_3$ 及び SiO_2 を所定の比率で含むことにより、高いレベルで保磁力（ $H_c J$ ）及び残留磁束密度（ B_r ）を兼備するフェライト焼結磁石が得られる理由は明らかではないが、フェライト焼結磁石の場合には、同一の主組成において $CaCO_3/SiO_2$ が本発明の範囲にあると、焼結体の平均結晶粒径が細くなることが関与しているものと解される。

$CaCO_3$ 及び SiO_2 は、各々、 $CaCO_3 : 0.3 \sim 2.0 \text{ wt} \%$ 、 $SiO_2 : 0.1 \sim 1.8 \text{ wt} \%$ の範囲で含むことが望ましい。 $CaCO_3$ が $0.3 \text{ wt} \%$ 未満、 SiO_2 が $0.1 \text{ wt} \%$ 未満では、 $CaCO_3$ 及び SiO_2 の添加効果が不十分である。また、 $CaCO_3$ が $2.0 \text{ wt} \%$ を超えると磁気特性低下の要因となる Ca フェライトを生成するおそれがある。また、 SiO_2 が $1.8 \text{ wt} \%$ を超えると、残留磁束密度（ B_r ）が低下する傾向にあるからである。 $CaCO_3$ 及び SiO_2 は、より望ましくは、 $CaCO_3 : 0.5 \sim 1.1 \text{ wt} \%$ 、 $SiO_2 : 0.3 \sim 1.3 \text{ wt} \%$ の範囲とする。

なお、 Ca 成分は $CaCO_3$ 以外に CaO の形態として添加することができる。 Si 成分も、 SiO_2 以外の形態で添加することもできる。

本発明によるフェライト磁性材料の組成は、蛍光X線定量分析などにより測定することができる。また、本発明は、A元素（S r、B a及びP bから選択される少なくとも1種の元素）、F e、C a成分及びS i成分以外の元素の含有を排除するものではない。例えば、F e²⁺サイトの一部を他の元素で置換することもできる。

本発明のフェライト磁性材料は、前述のように、フェライト焼結磁石、フェライト磁石粉末、樹脂中に分散されるフェライト磁石粉末としてボンド磁石、及び膜状の磁性層として磁気記録媒体のいずれかを構成することができる。

本発明によるフェライト焼結磁石、ボンド磁石は所定の形状に加工され、以下に示すような幅広い用途に使用される。例えば、フューエルポンプ用、パワーウインド用、ABS（アンチロック・ブレーキ・システム）用、ファン用、ワイパ用、パワーステアリング用、アクティブサスペンション用、スタータ用、ドアロック用、電動ミラー用等の自動車用モータとして用いることができる。また、FDDスピンドル用、VTRキャプスタン用、VTR回転ヘッド用、VTRリール用、VTRローディング用、VTRカメラキャプスタン用、VTRカメラ回転ヘッド用、VTRカメラズーム用、VTRカメラフォーカス用、ラジカセ等キャプスタン用、CD、LD、MDスピンドル用、CD、LD、MDローディング用、CD、LD光ピックアップ用等のOA、AV機器用モータとして用いることができる。また、エアコンコンプレッサー用、冷蔵庫コンプレッサー用、電動工具駆動用、扇風機用、電子レンジファン用、電子レンジプレート回転用、ミキサ駆動用、ドライヤーファン用、シェーバー駆動用、電動歯ブラシ用等の家電機器用モータとしても用いることができる。さらにまた、ロボット軸、関節駆動用、ロボット主駆動用、工作機器テーブル駆動用、工作機器ベルト駆動用等のFA機器用モータとして用いることも可能である。その他の用途としては、オートバイ用発電機、スピーカ・ヘッドホン用マグネット、マグネトロン管、MRI用磁場発生装置、CD-ROM用クランプ、ディストリビュータ用センサ、ABS用センサ、燃料・オイルレベルセンサ、マグネットラッチ、アイソレータ等に好適に使用される。

本発明のフェライト磁石粉末をボンド磁石とする場合には、その平均粒径を $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ とすることが望ましい。ボンド磁石用粉末のより望ましい平均粒径は $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ 、さらに望ましい平均粒径は、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ である。

- 5 ボンド磁石を製造する際には、フェライト磁石粉末を樹脂、金属、ゴム等の各種バインダと混練し、磁場中または無磁場中で成形する。バインダとしては、NBRゴム、塩素化ポリエチレン、ポリアミド樹脂が好ましい。成形後、硬化を行なってボンド磁石とする。なお、フェライト磁石粉末をバインダと混練する前に、後述する熱処理を施すことが望ましい。

- 10 本発明のフェライト磁性材料を用いて、磁性層を有する磁気記録媒体を作製することができる。この磁性層は、上述した組成式(1)で表わされるW型のフェライト相を含む。磁性層の形成には、例えば蒸着法、スパッタ法を用いることができる。スパッタ法で磁性層を形成する場合には、本発明によるフェライト焼結磁石をターゲットとして用いることもできる。なお、磁気記録媒体としては、ハードディスク、フレキシブルディスク、磁気テープ等が挙げられる。

- 15 次に、本発明のフェライト磁性材料のうちで、フェライト焼結磁石の製造方法について説明する。本発明のフェライト焼結磁石の製造方法は、配合工程、仮焼き工程、解砕工程、粉碎工程、磁場中成形工程、成形体熱処理工程及び焼成工程を含む。

- 20 Fe^{2+} は大気中では Fe^{3+} になりやすいため、本発明のフェライト焼結磁石の製造方法では、 Fe^{2+} を安定制御するために熱処理温度、焼成雰囲気等を制御している。以下、各工程について説明する。

<配合工程>

- 25 Fe_2O_3 (ヘマタイト) 粉末及びA元素としてSrを選択した場合には SrCO_3 粉末をさらに準備する。そして、 SrCO_3 粉末、 Fe_2O_3 (ヘマタイト) 粉末を、主組成が上記した組成式(1)になるように秤量する。具体的には、 SrCO_3 粉末及び Fe_2O_3 粉末をモル比で $1 : 8.0 \sim 1 : 8.6$ の範囲とすればよい。この際、保磁力の向上や結晶粒径の調整のために CaCO_3 及び SiO_2 を添加することができる。添加量は先に述べたとおりである。本発明におい

てはさらに Al_2O_3 や Cr_2O_3 等の粉末を添加してもよい。ただし、 SrCO_3 粉末及び Fe_2O_3 粉末を仮焼き後に添加することもできる。秤量後、湿式アトライタ等で1～3時間混合・粉砕する。

5 なお、以下では SrCO_3 粉末及び Fe_2O_3 粉末を用いる例を説明するが、A元素は炭酸塩として添加する形態のほかに酸化物として添加することもできる。 Fe についても同様に Fe_2O_3 （ヘマタイト）以外の化合物として添加することもできる。さらに、A元素と Fe を含む化合物を用いることも可能である。

また、A元素に関する原料粉末である SrCO_3 は配合工程でその全ての量を添加してもよいが、仮焼き後にその一部を添加することもできる。そうすることにより、磁気特性の向上を図ることができる。

本発明は、この配合工程において副成分として所定量のCa成分及び／又はSi成分を添加することができ、特にCa成分を添加することが有効である。Ca成分は例えば CaCO_3 粉末、CaO粉末として添加することができる。配合時におけるCa成分の添加量は、上記A元素およびFe成分からなる主成分15 に対して CaCO_3 換算で0.01wt%以上1.0wt%未満とする。この範囲でCa成分を添加することで平均結晶粒径が0.6 μm 以下、さらには0.55 μm 以下まで微細化され、最終的に3000Oeを超える保磁力（ H_cJ ）を有するフェライト磁性材料を得ることができる。

Ca成分の望ましい添加量は CaCO_3 換算で0.1～0.9wt%、より望20 ましくは0.2～0.8wt%である。

<仮焼き工程>

次いで、配合工程で得られた混合粉末材料を1100～1400℃で仮焼きする。この仮焼きを窒素ガスやアルゴンガスなどの非酸化性雰囲気中で行うことにより、 Fe_2O_3 （ヘマタイト）粉末中の Fe^{3+} が還元されてW型フェライトを構成する Fe^{2+} が発生し、W型フェライトが生成される。但し、この段階25 で Fe^{2+} の量を十分に確保できなければ、W相の他にM相またはヘマタイト相が存在することになる。なお、W単相のフェライトを得るためには、仮焼き時の酸素分圧を調整することが有効である。酸素分圧を下げると、 Fe^{3+} が還元

されて Fe^{2+} が生成しやすいからである。

前述したように、 SrCO_3 の全てを仮焼きの前で添加していない場合には、仮焼き後に所定量の SrCO_3 粉末を添加する。

また、配合工程において CaCO_3 及び SiO_2 をすでに添加している場合に
5 は、仮焼き体を所定の粒度に粉砕することによりフェライト磁石粉末とすることもできる。

本発明では、配合工程で Ca 成分を添加することができるが、仮焼き工程以降かつ成形工程以前にも Ca 成分を添加することが望ましい。仮焼き工程以降に添加された Ca 成分は、保磁力 ($H_c J$) の向上および結晶粒径の調整に寄
10 与する。この段階における Ca 成分の添加量は、 CaCO_3 換算で 0.1 ~ 2.0 wt % とすることが好ましい。 CaCO_3 が 2.0 wt % を超えると磁気特性低下の要因となる Ca フェライトを生成するおそれがある。仮焼き工程以降に添加する Ca 成分の望ましい添加量は、 CaCO_3 換算で 0.2 ~ 1.5 wt %、より望ましい添加量は CaCO_3 換算で 0.3 ~ 1.2 wt % である。

また、保磁力 ($H_c J$) の向上および結晶粒径の調整に寄与する Si 成分も
15 配合工程で添加することができるが、仮焼き工程以降かつ成形工程以前に SiO_2 換算で 0.2 ~ 1.4 wt % の範囲で添加することが好ましい。 Si 成分が SiO_2 換算で 0.2 wt % 未満では、 Si 成分の添加効果が不十分であり、一方、 SiO_2 換算で 1.4 wt % を超えると残留磁束密度 (B_r) が低下する傾向にある。 Si 成分の望ましい添加量は SiO_2 換算で 0.2 ~ 1.0 wt %、
20 より望ましくは 0.3 ~ 0.8 wt % である。

< 解砕工程 >

仮焼き体は一般に顆粒状なので、これを解砕することが好ましい。解砕工程では、振動ミル等を用い、平均粒径が 0.5 ~ 10 μm になるまで解砕する。
25 ここで得られた粉末を粗粉ということにする。

< 粉砕工程 >

続く、粉砕工程では、粗粉をアトライタやボールミル、或いはジェットミルなどによって、湿式或いは乾式粉砕して 1 μm 以下、好ましくは 0.1 ~ 0.

8 μm 、さらに望ましくは0.1～0.6 μm に粉碎して微粉を得る。また、この段階で、還元効果のあるカーボン粉末を添加することが、W型フェライトを単相に近い状態（または単相）で生成させる上で有効である。また、前述のように、保磁力の向上や結晶粒径の調整のために、粉碎に先立って CaCO_3 及び SiO_2 を添加することができる。

粉碎工程は、第1の微粉碎及び第2の微粉碎と2段階、あるいはそれ以上に分けて実施することが磁気特性の観点から望ましい。以下、この粉碎方法について述べる。

第1の微粉碎では粗粉をアトライタやボールミル、或いはジェットミルなどによって、湿式或いは乾式粉碎して1 μm 以下、好ましくは0.1～0.8 μm 、より好ましくは0.1～0.6 μm に粉碎する。この第1の微粉碎工程は、粗粉をなくすこと、さらには磁気特性向上のために焼結後の組織を微細にすることを目的として行うものであり、比表面積（BET法による）としては20～25 m^2/g の範囲とするのが好ましい。

15 粉碎方法にもよるが、粗粉をボールミルで湿式粉碎する場合には、粗粉200 gあたり60～100時間処理すればよい。

なお、保磁力の向上や結晶粒径の調整のために、第1の微粉碎に先立って CaCO_3 と SiO_2 、或いはさらに SrCO_3 、 BaCO_3 、 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 等の粉末を添加してもよい。

20 熱処理工程では、第1の微粉碎で得られた微粉を600～1200℃、より好ましくは700～1000℃で、1秒～100時間保持する熱処理を行う。

第1の微粉碎を経ることにより0.1 μm 未満の粉末である超微粉が不可避免的に生じてしまう。超微粉が存在すると後続の成形工程で不具合が生じることがある。例えば、湿式成形時に超微粉が多いと水抜けが悪く成形できない等の不具合が生じる。そこで、本実施の形態では成形工程に先立ち熱処理（粉末熱処理）を行う。つまり、この熱処理は、第1の微粉碎で生じた0.1 μm 未満の超微粉をそれ以上の粒径の微粉（例えば0.1～0.2 μm の微粉）と反応させることにより、超微粉の量を減少させることを目的として行うものである。

この熱処理により超微粉が減少し、成形性を向上させることができる。

なお、熱処理雰囲気は、仮焼き工程と同様に非酸化性雰囲気とすればよい。
本発明における非酸化性雰囲気とは、窒素ガス、A r ガス等の不活性ガス雰
気を含む。また本発明の非酸化性雰囲気は、1 0 v o 1 %以下の酸素の含有を
5 許容する。この程度の酸素の含有であれば、上記温度での保持においてF e ²⁺
の酸化は無視できる程度である。

熱処理雰囲気の酸素含有量は、1 v o 1 %以下、さらには0. 1 v o 1 %以
下であることが望ましい。

熱処理工程のあとに続く第2の微粉砕では熱処理された微粉をアトライタや
10 ボールミル、或いはジェットミルなどによって、湿式或いは乾式粉砕して1 μ
m以下、好ましくは0. 1 ~ 0. 8 μ m、より好ましくは0. 1 ~ 0. 6 μ m
に粉砕する。この第2の微粉砕は、粒度調整やネッキングの除去、添加物の分
散性向上を目的として行うものであり、比表面積（B E T法による）としては
1 0 ~ 2 0 m²/g、さらには1 0 ~ 1 5 m²/gの範囲とするのが好ましい。
15 この範囲に比表面積が調整されると、超微粒子が存在していたとしてもその量
は少なく、成形性に悪影響を与えない。つまり、第1の微粉砕工程、粉末熱処
理工程及び第2の微粉砕工程を経ることにより、成形性に悪影響を与えること
なく、かつ焼結後の組織を微細化するという要求を満足することができる。

粉砕方法にもよるが、ボールミルで湿式粉砕する場合には、微粉2 0 0 gあ
20 たり1 0 ~ 4 0時間処理すればよい。第2の微粉砕工程を第1の微粉砕工程と
同程度の条件で行うと超微粉が再度生成されることになることと、第1の微粉
砕工程ですでに所望する粒径がほとんど得られていることから、第2の微粉砕
工程は、通常、第1の微粉砕工程よりも粉砕条件が軽減されたものとする。こ
こで、粉砕条件が軽減されているか否かは、粉砕時間に限らず、粉砕時に投入
25 される機械的なエネルギーを基準にして判断すればよい。

なお、保磁力（H c J）の向上や結晶粒径の調整のために、第2の微粉砕工
程に先立ってC a C O₃とS i O₂、或いはさらにS r C O₃やB a C O₃等の粉
末を添加することが、高磁気特性のフェライト磁性材料を得る上で有効である。

焼成工程において還元効果を発揮するカーボン粉末を、この第2の微粉碎工程に先立って添加することができる。カーボン粉末の添加は、W型フェライトを単相に近い状態（または単相）で生成させる上で有効である。ここで、カーボン粉末の添加量（以下、「カーボン量」という）は原料粉末に対して0.05
5 ～0.7wt%の範囲とする。カーボン量をこの範囲とすることで、後述する焼成工程におけるカーボン粉末の還元剤としての効果を十分に享受することができる。カーボン粉末添加なしの場合よりも高い飽和磁化（ σ_s ）を得ることができる。本発明における好ましいカーボン量は0.1～0.65wt%、より好ましいカーボン量は0.15～0.6wt%である。なお、添加
10 するカーボン粉末としては、カーボンブラック等の公知の物質を用いることができる。

本発明においては、添加されたカーボン粉末が成形体中で偏析するのを抑制するために、第2の微粉碎工程に先立って、一般式 $C_n(OH)_nH_{n+2}$ で表される多価アルコールを添加することが好ましい。ここで、上記一般式において、
15 炭素数 n は4以上とする。炭素数 n が3以下であると、カーボン粉末の偏析抑制効果が不十分となる。炭素数 n の好ましい値は4～100、より好ましくは4～30、さらに好ましくは4～20、より一層好ましくは4～12である。多価アルコールとしてはソルビトールが望ましいが、2種類以上の多価アルコールを併用してもよい。また、本発明で用いる多価アルコールに加えて、他の
20 公知の分散剤をさらに使用してもよい。

上記した一般式は、骨格がすべて鎖式であってかつ不飽和結合を含んでいない場合の式である。多価アルコール中の水酸基数、水素数は一般式で表される数よりも多少少なくてもよい。上記一般式において、飽和結合に限らず不飽和結合を含んでいてもよい。また基本骨格は鎖式であっても環式であってもよい
25 が、鎖式であることが好ましい。また水酸基数が炭素数 n の50%以上であれば、本発明の効果は実現するが、水酸基数は多いほうが好ましく、水酸基数と炭素数とが一致することが最も好ましい。この多価アルコールの添加量としては、添加される粉末に対して0.05～5.0wt%、好ましくは0.1～3.

0 w t %、より好ましくは0.3～2.0 w t %とすればよい。なお、添加した多価アルコールのほとんどは磁場中成形工程後に行われる成形体熱処理工程で分解除去される。成形体熱処理工程において分解除去されずに残存した多価アルコールについても、続く焼成工程で分解除去される。

5 <磁場中成形工程>

以上の粉碎工程で得られた微粉は、湿式または乾式で磁場中成形に供される。配向度を高くするためには、湿式成形を行うことが好ましいため、以下では湿式成形を行う場合について説明する。

- 湿式成形を採用する場合は、第2の微粉碎工程を湿式で行い、湿式粉碎後の
- 10 スラリを濃縮して湿式成形用スラリを調製する。濃縮は、遠心分離やフィルタープレス等によって行えばよい。この際、フェライト磁石粉末が湿式成形用スラリ中の30～80 w t %を占めることが望ましい。また、分散媒としての水には、グルコン酸（塩）、ソルビトール等の界面活性剤を添加することが望ましい。次いで、湿式成形用スラリを用いて磁場中成形を行う。成形圧力は0.1
- 15 ～0.5 t o n / c m²程度、印加磁場は5～15 k O e程度とすればよい。なお、分散媒は水に限らず、非水系のものでもよい。非水系の分散媒を用いる場合には、トルエンやキシレン等の有機溶媒を用いることができる。非水系の分散媒として、トルエンまたはキシレンを用いる場合には、オレイン酸等の界面活性剤を添加することが望ましい。

20 <成形体熱処理工程>

- 本工程では、成形体を100～450℃、より好ましくは200～350℃の低温で、1～4時間保持する熱処理を行う。この熱処理を大気中で行うことにより、F e²⁺の一部が酸化されてF e³⁺になる。つまり、本工程では、F e²⁺からF e³⁺への反応をある程度進行させることにより、F e²⁺量を所定量に
- 25 制御するのである。また、本工程において、分散媒が除去される。

<焼成工程>

続く焼成工程では、成形体を1100～1270℃、より好ましくは1160～1240℃の温度で0.5～3時間、焼成する。焼成雰囲気は、仮焼き工

程と同様の理由により、非酸化性雰囲気中とする。また、本工程において、第2の微粉碎工程に先立って添加したカーボン粉末が消失する。

以上の工程を経ることにより、本発明のフェライト焼結磁石を得ることができる。本発明のフェライト焼結磁石によれば、4.5 kG以上の残留磁束密度
5 (Br)、3 kOe以上の保磁力(HcJ)を兼備することができる。また、本発明は得られた焼結磁石を粉碎してフェライト磁石粉末として用いることもできる。このフェライト磁石粉末は、ボンド磁石に用いることができる。

以上、フェライト焼結磁石の製造方法について説明したが、フェライト磁石粉末を製造する場合も同様の工程を適宜採用することができる。本発明による
10 フェライト磁石粉末は、仮焼き体から作製する場合と、焼結体から作製する場合の2つのプロセスにより作製することができる。

仮焼き体から作製する場合には、CaCO₃及びSiO₂を仮焼き工程の前に添加する。CaCO₃及びSiO₂を添加して得られた仮焼き体は、解砕、粉碎が施されてフェライト磁石粉末となる。このフェライト磁石粉末には、上述し
15 た熱処理を施した後にフェライト磁石粉末として実用に供することができる。例えば、熱処理が施されたフェライト磁石粉末を用いてボンド磁石を作製する。このフェライト磁石粉末には、ボンド磁石のみに供されるものではなく、フェライト焼結磁石作製に供することもできる。したがって、フェライト焼結磁石の製造工程中に、本発明のフェライト磁石粉末が製造されているということも
20 できる。ただし、ボンド磁石に用いる場合とフェライト焼結磁石に用いる場合とでは、その粒度が異なる場合がある。

フェライト焼結磁石からフェライト磁石粉末を作製する場合には、焼成工程の前のいずれかの段階でCaCO₃及びSiO₂を添加すればよい。上述した工程により得られたフェライト焼結磁石を適宜粉碎することにより本発明のフェ
25 ライト磁石粉末を作製することができる。

以上のとおりであり、本発明のフェライト磁石粉末としては、仮焼き粉末、仮焼き及び焼成を経た後に粉碎された粉末、仮焼き後に粉碎した後、熱処理された粉末、の形態を包含している。

以上、本発明のフェライト磁性材料の製造方法について説明したが、図 1 にこの製造方法をフローチャートとしてまとめた。図 1 において、実線で囲まれた工程は焼結磁石を製造する際に必須となる工程であり、点線で囲まれた工程は任意の工程である。例えば、 SrCO_3 の添加は、(1) の配合時の添加は必須であるが、(2) ~ (4) はいずれも添加することが任意であることを示している。

以下、本発明の具体的実施例を説明する。

<実施例 1>

10 以下の手順に従ってフェライト焼結磁石を作製した。

原料粉末として、 Fe_2O_3 粉末 (1 次粒子径: $0.3 \mu\text{m}$)、 SrCO_3 粉末 (1 次粒子径: $2 \mu\text{m}$) を準備した。この原料粉末を、上記 (1) 式の $a + b$ が第 2 図の配合組成になるように秤量した。秤量後、湿式アトライタで 2 時間混合、粉碎した。

15 次いで、粉碎粉末を乾燥して整粒した後、窒素中で 1300°C 、1 時間仮焼きし、粉末状の仮焼き体を得た。その仮焼き体を乾式振動ミルにより、10 分間粉碎して平均粒径 $1 \mu\text{m}$ の粗粉とした。

続いて、粗粉を微粉碎した。微粉碎はボールミルにより 2 段階で行った。第 1 の微粉碎は粗粉 210g に対して水 400ml を添加して 88 時間処理するというものである。第 1 の微粉碎後に、微粉を N_2 ガス雰囲気中、 800°C で 1 時間保持する条件で熱処理を行った。なお、加熱保持温度までの昇温及び加熱保持温度からの降温の速度は $5^\circ\text{C}/\text{分}$ とした。続いて、ボールミルを用いて 25 時間湿式粉碎するという第 2 の微粉碎を行い、湿式成形用スラリーを得た。なお、第 2 の微粉碎前に SiO_2 粉末 (1 次粒子径: $0.01 \mu\text{m}$)、 CaCO_3 粉末 (1 次粒子径: $1 \mu\text{m}$) を第 2 図に示す量だけ添加し、さらにカーボン粉末 (1 次粒子径: $0.05 \mu\text{m}$) を $0.3 \text{wt}\%$ 添加するとともに、多価アルコールとしてソルビトール (1 次粒子径: $10 \mu\text{m}$) を $1.2 \text{wt}\%$ 添加した。なお、スラリー中の仮焼き粉末の量は $33 \text{wt}\%$ である。次に、粉碎終了後のス

ラリを遠心分離器で濃縮し、湿式成形用スラリを作製した。この湿式成形用スラリを用いて磁場中成形を行った。なお、印加した磁界（縦磁場）は12 kOe（1000 kA/m）であり、成形体は直径30 mm、高さ15 mmの円柱状である。

- 5 この成形体を225℃、3時間大気中で保持する熱処理をした後、窒素中で昇温速度5℃/分、最高温度1200℃で1時間焼成し焼結体を得た。得られた焼結体の組成を理学電機（株）の蛍光X線定量分析装置SIMULTIX 3550を用いて測定し、上記（1）式のa、bを求めた。また、得られた焼結体について保磁力（H_cJ）及び残留磁束密度（B_r）を測定した。その結果
- 10 を、第2図に併せて示す。なお、保磁力（H_cJ）及び残留磁束密度（B_r）は、得られた焼結体の上下面を加工した後、最大印加磁場25 kOeのB-Hトレーサを用いて評価した。

- 第2図に示すように、CaCO₃/SiO₂が1.40及び0.47の場合には、3 kOe以上の保磁力（H_cJ）及び4.5 kG以上の残留磁束密度（B_r）を得るに到っていない。これに対して、CaCO₃/SiO₂が0.93及び0.70の場合には、bが14.6、14.8のときに3 kOe以上の保磁力（H_cJ）及び4.5 kG以上の残留磁束密度（B_r）を得ることができる。
- 15

- 以上のように、CaCO₃及びSiO₂を添加する場合において、CaCO₃/SiO₂及び上記組成式（1）におけるa、bを特定することにより、保磁力（H_cJ）及び残留磁束密度（B_r）を高いレベルで兼備させることができる。
- 20

得られた焼結体の構成相をX線回折により観察したところ、一部の焼結体を除きW相の単相であった（第2図の「W」）。一部の焼結体はM相を含んでいたが、モル比で20%程度であった（第2図の「W+M」）。なお、X線回折の条件は以下のとおりである。

- 25 X線発生装置：3 kW、管電圧：45 kV、管電流：40 mA
サンプリング幅：0.02 deg、走査速度：4.00 deg/min
発散スリット：1.00 deg、散乱スリット：1.00 deg
受光スリット：0.30 mm

第2図に示された上記組成式(1)における $a = 2.0$ 、 $b = 14.8$ の焼結体のいくつかについて平均結晶粒径を測定した。その結果を第3図に示す。第3図に示すように、 $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ と平均結晶粒径には関連があり、 $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ が小さいほど平均結晶粒径が小さくなることがわかる。本発明の $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ が本発明の範囲内にあると、平均で $0.8\mu\text{m}$ 以下という微細な結晶粒とすることができる。なお、平均結晶粒径の測定は以下のとおりとした。焼結体A面(a軸とc軸が含まれる面)を鏡面研磨後酸エッチングし、SEM(走査型電子顕微鏡)写真を撮影し、個々の粒子を認識した後、画像解析により個々の粒子の重心を通る最大径を求め、それを焼結体粒径とした。そして、平均結晶粒径は1試料あたり100個程度の結晶粒について計測を行い、全測定粒子の結晶粒径の平均値とした。

<実施例2>

原料粉末として、 Fe_2O_3 粉末(1次粒子径： $0.3\mu\text{m}$)、 SrCO_3 粉末(1次粒子径： $2\mu\text{m}$)を準備した。この原料粉末を、 $a + b$ が第4図の配合組成になるように秤量した。秤量後、湿式アトライタで2時間混合、粉碎した。

次いで、この混合物を窒素中で 1300°C 、1時間仮焼きし、粉末状の仮焼き体を得た。その仮焼き体を乾式振動ミルにより、10分間粉碎して平均粒径 $1\mu\text{m}$ の粗粉とした。

続いて、微粉碎した。微粉碎はボールミルにより2段階で行った。第1の微粉碎は粗粉 210g に対して水 400ml を添加して88時間処理するというものである。第1の微粉碎後に、微粉を N_2 ガス雰囲気中、 800°C で1時間保持する条件で熱処理を行った。なお、加熱保持温度までの昇温及び加熱保持温度からの降温の速度は $5^\circ\text{C}/\text{分}$ とした。続いて、ボールミルを用いて25時間湿式粉碎するという第2の微粉碎を行い、湿式成形用スラリを得た。なお、第2の微粉碎開始前に SrCO_3 粉末(1次粒子径： $2\mu\text{m}$)、 SiO_2 粉末(1次粒子径： $0.01\mu\text{m}$)、 CaCO_3 粉末(1次粒子径： $1\mu\text{m}$)を第4図に示す量だけ添加し、さらにカーボン粉末(1次粒子径： $0.05\mu\text{m}$)を 0.3

w t %添加するとともに、多価アルコールとしてソルビトール（1次粒子径： $10\mu\text{m}$ ）を1.2 w t %添加した。なお、スラリー中の仮焼き粉末の量は33 w t %である。次に、粉碎終了後のスラリーを遠心分離器で濃縮し、湿式成形用スラリーを作製した。この湿式成形用スラリーを用いて磁場中成形を行った。なお、
5 印加した磁界（縦磁場）は12 k O e（1000 k A / m）であり、成形体は直径30 mm、高さ15 mmの円柱状である。

この成形体を225℃、3時間大気中で保持する熱処理をした後、窒素中で昇温速度5℃/分、最高温度1200℃で1時間焼成し焼結体を得た。得られた焼結体の組成を理学電機（株）の蛍光X線定量分析装置S I M U L T I X 3
10 550を用いて測定し、上記（1）式のa，bを求めた。また、得られた焼結体について、保磁力（H c J）及び残留磁束密度（B r）を測定した。その結果を、第4図に併せて示す。なお、保磁力（H c J）及び残留磁束密度（B r）は、得られた焼結体の上下面を加工した後、最大印加磁場25 k O eのB-H
トレーサを用いて評価した。

15 第4図に示すように、原料であるS r C O₃粉末を仮焼き後、具体的には第2の微粉碎開始前に添加することにより、保磁力（H c J）及び残留磁束密度（B r）が向上する。特に、実施例1では3.0 k O e以上の保磁力（H c J）、4.5 k G以上の残留磁束密度（B r）が得られなかったbの範囲でも、当該特性が得られることがわかる。つまり、S r C O₃粉末の一部を仮焼き後に添加することにより、3.0 k O e以上の保磁力（H c J）、4.5 k G以上の残留磁束
20 密度（B r）を兼備することのできる上記組成式（1）のbの範囲を拡大できる。具体的には、実施例1ではb=14.6、14.8の場合しか3.0 k O e以上の保磁力（H c J）、4.5 k G以上の残留磁束密度（B r）を兼備させることができなかったのに対して、S r C O₃粉末の一部を仮焼き後に添加することにより
25 12.3 ≤ b ≤ 15.4の範囲で3.0 k O e以上の保磁力（H c J）、4.5 k G以上の残留磁束密度（B r）を兼備させることができる。

<実施例3>

原料粉末として、 Fe_2O_3 粉末（1次粒子径： $0.3\ \mu\text{m}$ ）、 SrCO_3 粉末（1次粒子径： $2\ \mu\text{m}$ ）を準備した。この原料粉末を、 $a + b$ が第5図の配合組成になるように秤量した。秤量後、湿式アトライタで2時間混合、粉碎した。

次いで、この混合物を窒素中で 1300°C 、1時間仮焼きし、粉末状の仮焼き体を得た。その仮焼き体を乾式振動ミルにより、10分間粉碎して平均粒径
5 $1\ \mu\text{m}$ の粗粉とした。

続いて、微粉碎した。微粉碎はボールミルにより2段階で行った。第1の微粉碎は粗粉 $210\ \text{g}$ に対して水 $400\ \text{ml}$ を添加して88時間処理するというものである。第1の微粉碎後に、微粉を N_2 ガス雰囲気中、 800°C で1時間保持する条件で熱処理を行った。なお、加熱保持温度までの昇温及び加熱保持温度からの降温の速度は $5^\circ\text{C}/\text{分}$ とした。続いて、ボールミルを用いて25時間湿式粉碎するという第2の微粉碎を行い、湿式成形用スラリを得た。なお、第2の微粉碎開始前に SrCO_3 粉末（1次粒子径： $2\ \mu\text{m}$ ）、 SiO_2 粉末（1次粒子径： $0.01\ \mu\text{m}$ ）、 CaCO_3 粉末（1次粒子径： $1\ \mu\text{m}$ ）を第5図に示
15 す量だけ添加し、さらにカーボン粉末（1次粒子径： $0.05\ \mu\text{m}$ ）を $0.3\ \text{wt}\%$ 添加するとともに、多価アルコールとしてソルビトール（1次粒子径： $10\ \mu\text{m}$ ）を $1.2\ \text{wt}\%$ 添加した。なお、スラリ中の仮焼き粉末の量は $33\ \text{wt}\%$ である。次に、粉碎終了後のスラリを遠心分離器で濃縮し、湿式成形用スラリを作製した。この湿式成形用スラリを用いて磁場中成形を行った。なお、
20 印加した磁界（縦磁場）は $12\ \text{kOe}$ （ $1000\ \text{kA}/\text{m}$ ）であり、成形体は直径 $30\ \text{mm}$ 、高さ $15\ \text{mm}$ の円柱状である。

この成形体を第5図に示す温度で、3時間大気中で保持する熱処理をした後、窒素中で昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ 、最高温度 1200°C で1時間焼成し焼結体を得た。得られた焼結体の組成を理学電機（株）の蛍光X線定量分析装置SIMULT
25 IX3550を用いて測定し、上記（1）式の a 、 b を求めた。また、得られた焼結体の上下面を加工した後、最大印加磁場 $25\ \text{kOe}$ のBHトレーサを用いて磁気特性を評価した。その結果を、第5図に併せて示す。

第5図に示すように、第2の微粉碎前に添加する SrCO_3 の量、成形体に対

する熱処理温度等の条件により、広い範囲の上記（１）式の a において、 3.0 kOe 以上の保磁力（ $H_c J$ ）、 4.5 kG 以上の残留磁束密度（ B_r ）を兼備させることができる。

5 <実施例 4>

原料粉末として、 Fe_2O_3 粉末（１次粒子径： $0.3 \mu\text{m}$ ）及び SrCO_3 粉末（１次粒子径： $2 \mu\text{m}$ ）を準備した。これら主成分を構成する原料粉末を第 6 図の配合組成となるように秤量した後、主成分を構成する原料粉末に対して CaCO_3 粉末（１次粒子径： $1 \mu\text{m}$ ）を $0 \sim 1.0 \text{ wt}\%$ 添加し、湿式アトライ
10 タで 2 時間混合、粉碎した。

次いで、仮焼きを行った。仮焼きは管状炉を用い、 N_2 ガス雰囲気中で 1 時間保持する条件で行った。なお、加熱保持温度は、 1300°C とし、加熱保持温度までの昇温及び加熱保持温度からの降温の速度は $5^\circ\text{C}/\text{分}$ とした。

次いで、振動ミルにより解砕を行った。振動ミルによる解砕は、仮焼き体 2
15 20 g について 10 分間処理するというものであった。

次の微粉碎はボールミルにより 2 段階で行った。第 1 の微粉碎は粗粉碎粉末 210 g に対して水 400 ml を添加して 88 時間処理するというものである。

第 1 の微粉碎後に、微粉碎粉末を N_2 ガス雰囲気中、 800°C で 10 分、1 時間保持する条件で熱処理を行った。なお、加熱保持温度までの昇温及び加熱保
20 持温度からの降温の速度は $5^\circ\text{C}/\text{分}$ とした。

続いて、ボールミルを用いて湿式粉碎する第 2 の微粉碎を行い、湿式成形用スラリを得た。なお、第 2 の微粉碎前に、上記熱処理がなされた微粉碎粉末に対し、 BaCO_3 粉末（１次粒子径： $0.05 \mu\text{m}$ ）を $1.75 \text{ wt}\%$ 、 CaCO_3 粉末（１次粒子径： $1 \mu\text{m}$ ）を $0.7 \text{ wt}\%$ 、 SiO_2 粉末（１次粒子径：
25 $0.01 \mu\text{m}$ ）を $0.6 \text{ wt}\%$ 、カーボン粉末（１次粒子径： $0.05 \mu\text{m}$ ）を $0.4 \text{ wt}\%$ それぞれ添加するとともに、多価アルコールとしてソルビトール（１次粒子径： $10 \mu\text{m}$ ）を $1.2 \text{ wt}\%$ 添加した。

第 2 の微粉碎を施して得られたスラリを遠心分離器で濃縮し、濃縮された湿

式成形用スラリを用いて磁場中成形を行った。なお、印加した磁界（縦磁場）は 12 kOe (1000 kA/m) であり、成形体は直径 30 mm 、高さ 15 mm の円柱状である。なお、いずれの成形においても不具合が生じなかった。この成形体を大気中にて 300°C で 3 時間熱処理した後、窒素中で昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ 、最高温度 1190°C で 1 時間焼成して焼結体を得た。得られた焼結体の組成を理学電機（株）の蛍光 X 線定量分析装置 **SIMULTIX 3550** を用いて測定し、上記（1）式の a 、 b を求めた。また、得られた焼結体について、保磁力 ($H_c J$)、残留磁束密度 (B_r) 及び角型比 ($H_k/H_c J$) を測定した。その結果を第 6 図に示す。なお、保磁力 ($H_c J$) 及び残留磁束密度 (B_r) は、得られた焼結体の上下面を加工した後、最大印加磁場 25 kOe の $B-H$ トレーサを用いて評価した。また、 H_k は、磁気ヒステリシスループの第 2 象限において磁束密度が残留磁束密度 (B_r) の 90% になるときの外部磁界強度である。 H_k が低いと、高い最大エネルギー積が得られない。 $H_k/H_c J$ は、磁石性能の指標となるものであり、磁気ヒステリシスループの第 2 象限における角張りの度合いを表す。

また、第 7 図に配合時の Ca 成分添加量と保磁力 ($H_c J$) の関係を、第 8 図に配合時の Ca 成分添加量と残留磁束密度 (B_r) の関係をそれぞれ示す。

第 6 図～第 8 図に示すように、配合時に Ca 成分を添加することによって、添加なしの場合よりも保磁力 ($H_c J$) 及び残留磁束密度 (B_r) が向上することがわかる。ただし、配合時の Ca 成分添加量が $1\text{ wt}\%$ になると、添加なしの場合よりも保磁力 ($H_c J$) が低下してしまう。以上の結果より、本発明では、配合時の Ca 成分の添加量を CaCO_3 換算で $1\text{ wt}\%$ 未満、望ましくは $0.01\sim0.9\text{ wt}\%$ とする。

第 6 図～第 8 図に示したように、本発明が推奨する範囲内で Ca 成分を配合時に添加した試料によれば、 3200 Oe 以上の保磁力 ($H_c J$)、 4700 G 以上の残留磁束密度 (B_r)、および 90% 以上の角型比 ($H_k/H_c J$) を得ることができる。

<実施例 5>

- 主成分を構成する原料粉末として BaCO_3 粉末 (1 次粒子径: $0.05 \mu\text{m}$) をさらに準備し、第 6 図の配合組成となるように秤量した後、主成分を構成する原料粉末に対して CaCO_3 粉末 (1 次粒子径: $1 \mu\text{m}$) を $0 \sim 1.33 \text{ wt} \%$ 添加するとともに、第 2 の微粉碎時に、 SrCO_3 粉末 (1 次粒子径: $2 \mu\text{m}$) を $0.7 \text{ wt} \%$ 、 BaCO_3 粉末 (1 次粒子径: $0.05 \mu\text{m}$) を $1.4 \text{ wt} \%$ 、 CaCO_3 粉末 (1 次粒子径: $1 \mu\text{m}$) を $0.35 \text{ wt} \%$ 、 SiO_2 粉末 (1 次粒子径: $0.01 \mu\text{m}$) を $0.6 \text{ wt} \%$ 、カーボン粉末 (1 次粒子径: $0.05 \mu\text{m}$) を $0.4 \text{ wt} \%$ 、ソルビトール (1 次粒子径: $10 \mu\text{m}$) を $1.2 \text{ wt} \%$ 添加した以外は、実施例 4 と同様の条件で焼結体を作製した。なお、得られた焼結体において、 Sr と Ba との比は以下の通りである。

配合時 Ca 成分添加量 = 0	$\text{Sr} : \text{Ba} = 0.66 : 0.34$
配合時 Ca 成分添加量 = $0.33 \text{ wt} \%$	$\text{Sr} : \text{Ba} = 0.64 : 0.36$
配合時 Ca 成分添加量 = $0.67 \text{ wt} \%$	$\text{Sr} : \text{Ba} = 0.63 : 0.37$
配合時 Ca 成分添加量 = $1.33 \text{ wt} \%$	$\text{Sr} : \text{Ba} = 0.58 : 0.42$

- さらに実施例 4 と同様にして得られた焼結体の組成、ならびに保磁力 ($H_c J$)、残留磁束密度 (B_r) 及び角型比 ($H_k/H_c J$) を測定した。測定結果を第 6 図に併せて示す。

第 6 図に示すように、配合時に Sr および Ba を複合添加した場合にも、実施例 4 と同様の傾向が確認できた。

- ここで、第 6 図において、主成分を構成する A 元素として Sr および Ba を選択した試料と、A 元素として Sr のみを選択した試料を比較すると、前者の方が高い保磁力 ($H_c J$) を示す。よって、主成分として Sr を単独で添加するよりも、 Sr および Ba を複合添加することで、保磁力 ($H_c J$) がより一層向上するといえる。

- また、配合時の Ca 成分添加量が $0.33 \text{ wt} \%$ 、 $0.67 \text{ wt} \%$ の試料は 4700 G 以上の残留磁束密度 (B_r) を有しながら、 3400 Oe あるいは 3500 Oe 以上の保磁力 ($H_c J$) を得ている。この高磁気特性は、第 2 の微粉碎時の添加物として Ba 成分のみならず、 Sr 成分も併せて添加したこと

にも起因していると推察される。

次に、実施例 5 で作製した試料について、平均結晶粒径を測定した。なお、平均結晶粒径の測定は以下の通りとした。焼結体 A 面（a 軸と c 軸が含まれる面）を鏡面研磨後酸エッチングし、SEM（走査型電子顕微鏡）写真を撮影し、
5 個々の粒子を認識した後、画像解析により個々の粒子の重心を通る最大径を求め、それを焼結体粒径とした。そして、平均結晶粒径は 1 試料あたり 100 個程度の結晶粒について計測を行い、全測定粒子の結晶粒径の平均値とした。

また、第 9 図に配合時の Ca 成分添加量と平均結晶粒径との関係を、第 10 図に配合時の Ca 成分添加量と保磁力（HcJ）との関係をそれぞれ示す。

10 第 9 図に示すように、配合時に所定量だけ Ca 成分を添加することにより、結晶粒が微細化されることがわかる。そして、結晶粒の微細化効果の傾向が、第 10 図に示す保磁力（HcJ）の向上効果の傾向と合致していることから、保磁力（HcJ）の向上効果は、この結晶粒の微細化に起因するものと考えられる。

15

< 実施例 6 >

第 6 図の配合組成となるように秤量した後、主成分を構成する原料粉末に対して CaCO_3 粉末（1 次粒子径：1 μm ）を 0～1.0 wt % 添加した以外は、実施例 5 と同様の条件で 3 種類の焼結体を作製した。得られた焼結体において、
20 Sr と Ba との比は $\text{Sr} : \text{Ba} = 0.63 : 0.37$ である。なお、以上の実施例 4、5 では配合時の Ca 成分の添加量に応じて配合時の Sr 成分の量を減らしていたが、実施例 6 では、そのような操作は行なわなかった。

得られた焼結体について、実施例 4 と同様にして焼結体の組成、保磁力（HcJ）、残留磁束密度（Br）及び角型比（Hk/HcJ）を測定した。その結果を第 6 図に示す。
25

第 6 図に示すように、配合時の Ca 成分の添加量に応じて配合時の Sr 成分の量を減らす操作をしなかった場合にも、実施例 4、5 と同様の傾向が確認できた。

<実施例 7>

第 6 図の配合組成となるように秤量した後、主成分を構成する原料粉末に対して SiO_2 粉末（1 次粒子径： $0.01\ \mu\text{m}$ ）を 0 又は $0.6\ \text{wt}\%$ 、 CaCO_3 粉末（1 次粒子径： $1\ \mu\text{m}$ ）を 0、 0.33 又は $0.68\ \text{wt}\%$ 添加した。
さらに、第 2 の微粉碎時に、 SrCO_3 粉末（1 次粒子径： $2\ \mu\text{m}$ ）を $0.7\ \text{wt}\%$ 、 BaCO_3 粉末（1 次粒子径： $0.05\ \mu\text{m}$ ）を $1.4\ \text{wt}\%$ 、 CaCO_3 粉末（1 次粒子径： $1\ \mu\text{m}$ ）を $0.35\ \text{wt}\%$ 、 SiO_2 粉末（1 次粒子径： $0.01\ \mu\text{m}$ ）を 0 又は $0.6\ \text{wt}\%$ 、カーボン粉末（1 次粒子径： $0.05\ \mu\text{m}$ ）を $0.4\ \text{wt}\%$ 、ソルビトール（1 次粒子径： $10\ \mu\text{m}$ ）を $1.2\ \text{wt}\%$ 添加した以外は、実施例 4 と同様の条件で焼結体を作製した。

得られた焼結体について、実施例 4 と同様にして焼結体の組成、保磁力（ $H_c J$ ）、残留磁束密度（ B_r ）及び角型比（ $H_k/H_c J$ ）を測定した。その結果を第 6 図に示す。

第 6 図に示すように、配合時に Ca とともに Si 成分を添加しても高い磁気特性を示すことがわかる。

産業上の利用可能性

本発明によれば、副成分をも考慮した最適な組成を採用し、さらにその製造方法を工夫することにより、保磁力（ $H_c J$ ）及び残留磁束密度（ B_r ）を高いレベルで兼備するフェライト磁性材料、特に W 型フェライトを主相とする材料を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. 組成式： $AFe^{2+}_aFe^{3+}_bO_{2.7}$ （ただし、 $1.1 \leq a \leq 2.4$ 、 $12.3 \leq b \leq 16.1$ 、Aは、Sr、Ba及びPbから選択される少なくとも1種の
5 元素）で表される組成物を主成分とし、副成分としてCa成分を $CaCO_3$ 換算し、Si成分を SiO_2 換算したときに $CaCO_3/SiO_2 = 0.5 \sim 1.38$ （モル比）だけ含むことを特徴とするフェライト磁性材料。
2. 前記aが $1.5 \leq a \leq 2.4$ であることを特徴とする請求項1に記載のフェ
10 エライト磁性材料。
3. 前記bが $12.9 \leq b \leq 15.6$ であることを特徴とする請求項1に記載のフェライト磁性材料。
- 15 4. $CaCO_3/SiO_2 = 0.6 \sim 1.1$ （モル比）であることを特徴とする請求項1に記載のフェライト磁性材料。
5. 前記フェライト磁性材料は、フェライト焼結磁石、フェライト磁石粉末、樹脂中に分散されるフェライト磁石粉末としてボンド磁石、及び膜状の磁性相
20 として磁気記録媒体のいずれかを構成することを特徴とする請求項1に記載のフェライト磁性材料。
6. 前記フェライト焼結磁石は、平均結晶粒径が $0.8 \mu m$ 以下であることを特徴とする請求項5に記載のフェライト磁性材料。
- 25 7. 前記フェライト磁性材料は、六方晶W型フェライトが主相をなすことを特徴とする請求項1に記載のフェライト磁性材料。

8. A (ただし、AはSr、Ba及びPbから選択される少なくとも1種の元素)とFeを含む原料粉末を得る工程(a)と、

前記原料粉末を所定温度で所定時間保持することにより仮焼き体を得る工程(b)と、

5 前記仮焼き体を粉砕する工程(c)とを備え、

Ca成分をCaCO₃換算し、Si成分をSiO₂換算したときに、前記工程(b)の前及び／又は後にCaCO₃及び／又はSiO₂を添加することにより、モル比でCaCO₃/SiO₂=0.5~1.38のCa成分及びSi成分を含むことを特徴とする六方晶W型フェライト磁性材料の製造方法。

10

9. 前記工程(c)で得られた粉砕粉末を焼成する工程(d)を備えることを特徴とする請求項8に記載の六方晶W型フェライト磁性材料の製造方法。

10. 前記工程(d)で得られる焼結体を粉砕してフェライト磁石粉末を作製
15 することを特徴とする請求項8に記載の六方晶W型フェライト磁性材料の製造方法。

11. 前記工程(c)によりフェライト磁石粉末を作製することを特徴とする請求項8に記載の六方晶W型フェライト磁性材料の製造方法。

20

12. 前記Aは、仮焼き後にその一部が添加されることを特徴とする請求項8に記載の六方晶W型フェライト磁性材料の製造方法。

13. 前記工程(a)において、前記Ca成分を前記原料粉末に対してCaCO₃換算で0.01wt%以上1.0wt%未満添加することを特徴とする請求
25 項8に記載の六方晶W型フェライト磁性材料の製造方法。

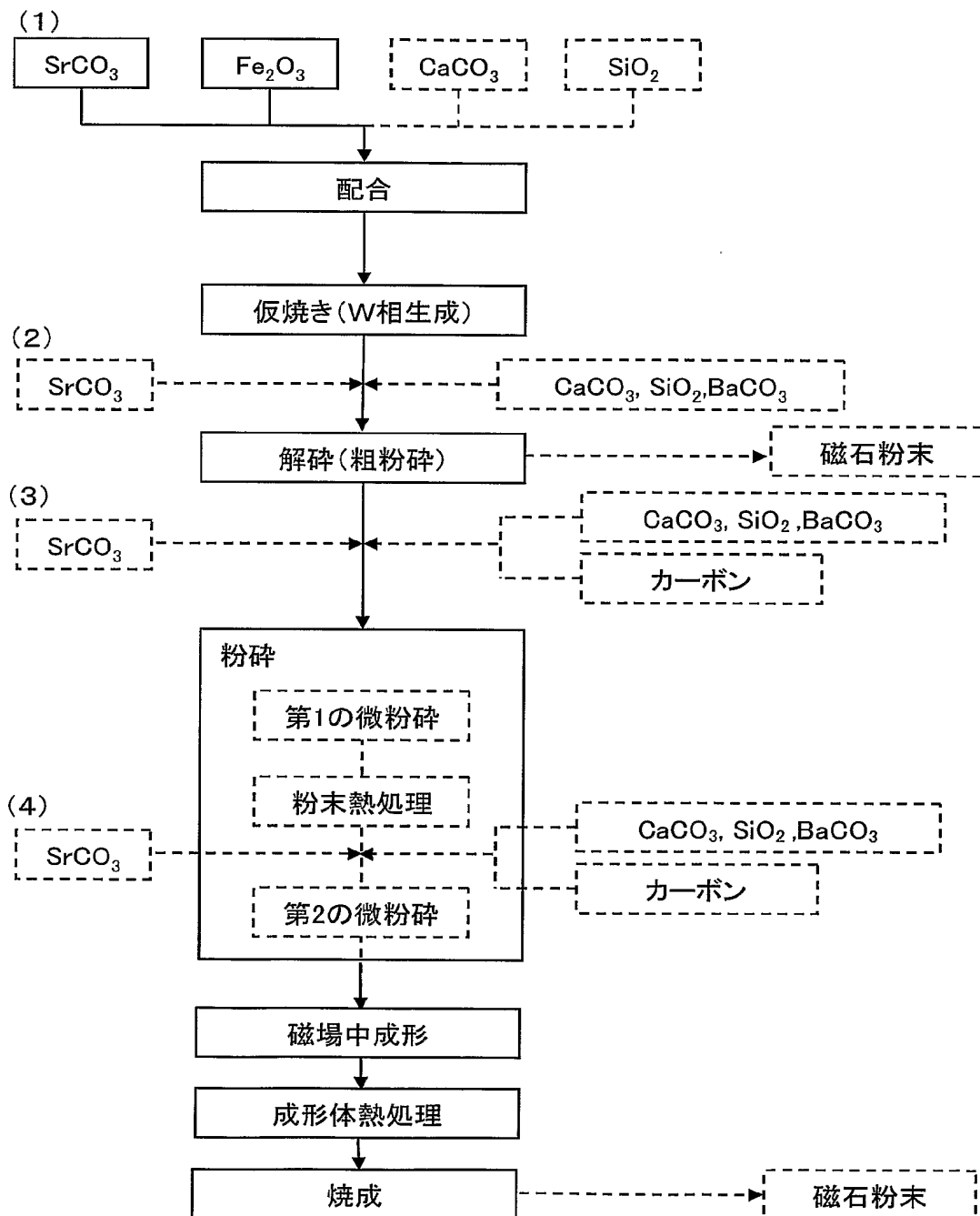
14. 前記工程(a)において、前記Ca成分を前記原料粉末に対してCaC

O_3 換算で0.01wt%以上1.0wt%未満添加し、

前記工程（b）以降前記焼成工程（c）以前に、さらに前記Ca成分をCa CO_3 換算で0.1～2.0wt%添加することを特徴とする請求項9に記載の六方晶W型フェライト磁性材料の製造方法。

1/10

第1図



焼結体組成		配合組成	第2微粉碎前添加			HcJ (Oe)	Br (G)	組織
a	b	a+b	CaCO ₃ (wt%)	SiO ₂ (wt%)	CaCO ₃ /SiO ₂ (モル比)			
2.0	14.4	15.8	0.7	0.3	1.40	1984	4574	W
	14.6	14.0				2387	4598	W
	14.8	14.2				2259	4608	W
	15.0	14.4				1996	4653	W
	15.2	14.6				1990	4510	W
	15.4	14.8				2015	4516	W
2.0	14.4	15.8	0.7	0.45	0.93	2765	4559	W
	14.6	14.0				3150	4562	W
	14.8	14.2				3152	4556	W+M
	15.0	14.4				2990	4520	W
	15.2	14.6				2833	4467	W
	15.4	14.8				3016	4336	W
2.0	14.4	15.8	0.7	0.6	0.70	2845	4443	W
	14.6	14.0				3123	4516	W
	14.8	14.2				3147	4502	W
	15.0	14.4				2717	4412	W
	15.2	14.6				2985	4458	W
	15.4	14.8				2912	4461	W
	2.0	14.6				16.0	0.7	0.9
14.8		14.2	2822	4495	W			

a, b: AFe²⁺_aFe³⁺_bO₂₇（ただし、AはSr, BaおよびPbから選択される少なくとも1種である）
配合時はa=0(Fe²⁺は仮焼きにより発生)

3/10

第3図

$\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ (モル比)	平均結晶粒径 (μm)
1.40	0.862
0.93	0.730
0.70	0.639

図 5 振

焼結体組成			配合組成	第2微粉砕前添加					熱処理温度 (°C)	H ₂ O (Oe)	Br (G)
a	b	a+b	SrCO ₃ (wt%)	CaCO ₃ (wt%)	SiO ₂ (wt%)	CaCO ₃ /SiO ₂ モル比	BaCO ₃ (wt%)				
1.10	13.71	16.75	1.65	0.7	0.6	0.7	0.7	330	3445	4503	
1.22	13.60	16.75	1.65					325	3467	4513	
1.30	15.21		0.45					325	3193	4519	
1.43	15.08		0.45					320	3182	4522	
1.57	14.94		0.45					315	3170	4537	
1.70	14.81		0.45					310	3151	4551	
1.77	13.85		1.05					300	3119	4577	
1.84	14.67		0.45					300	3162	4644	
1.24	13.92		1.95					325	3504	4504	
1.31	15.37	0.9	325					3040	4501		
1.42	15.82	0.45	0.7	0.6	0.7	0.7	320	3050	4520		
1.58	15.68	0.45					315	3066	4510		
1.70	15.55	0.45					310	3098	4544		
1.77	13.79	1.65					300	3364	4660		
1.87	15.05	0.75					300	3101	4638		
1.80	14.22	0.75					300	3388	4565		
1.84	14.64	1.05					300	3260	4614		
1.87	15.08	1.35					300	3315	4629		
1.91	15.55	1.65					300	3162	4629		
1.94	16.05	1.95					300	3248	4589		
2.40	15.60	1.95	275	3043	4559						

a, b: AFe_aFe²⁺_bO₂₇ (ただし、AはSr, BaおよびPbから選択される少なくとも1種である)

配合時はa=0(Fe²⁺は仮焼きにより発生)

圖
說
鑑

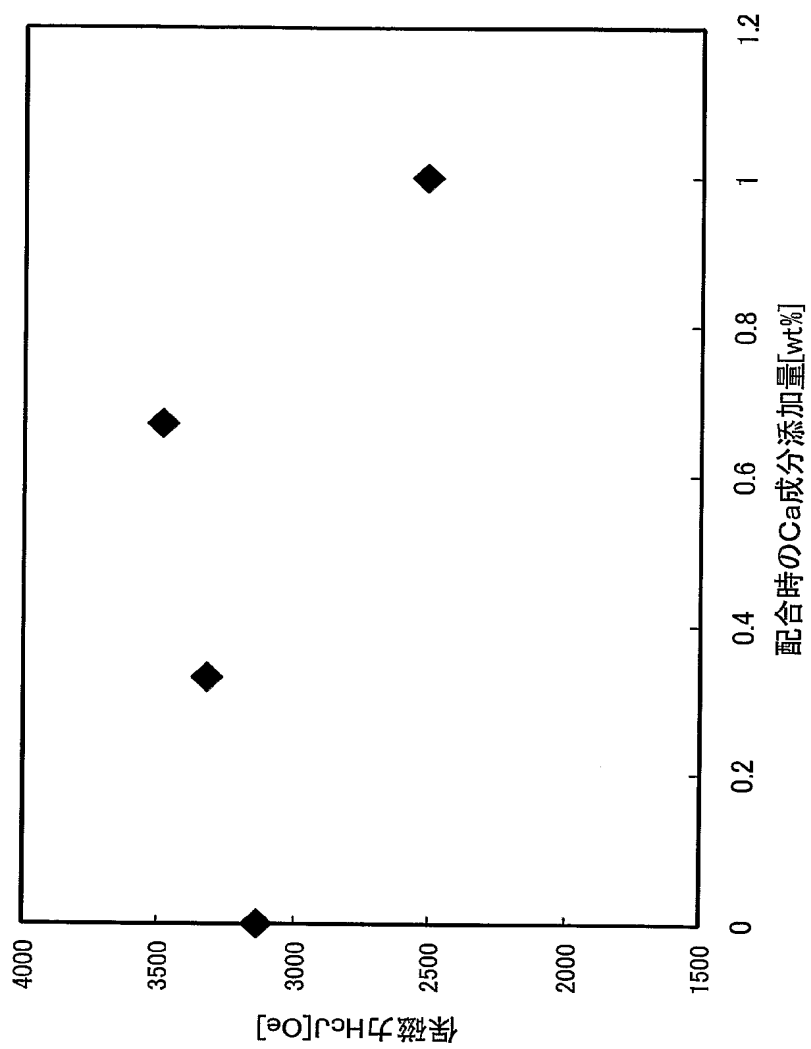
実施例	配合時の Ca成分 添加量 [wt%]	配合時の Si成分 添加量 [wt%]	配合組成		焼結体組成	HcJ [Oe]	Br [G]	Hk/HcJ [%]	平均結晶 粒径 [μm]	
			A元素	Sr:Ca:Ba [mol比]						a+b
4	0	0	Sr	1:0:0	1.7	13.99	3135	4632	67.78	-
	0.33	0		0.95:0.05:0	1.7	14.71	3321	4742	92.20	-
	0.67	0		0.9:0.1:0	1.9	15.30	3486	4736	91.42	-
	1	0		0.85:0.15:0	2.0	16.06	2518	4687	90.58	-
5	0	0	SrおよびBa	0.7:0:0.3	2.1	13.01	3391	4727	94.89	0.501
	0.33	0		0.65:0.05:0.3	2.2	13.40	3650	4724	92.46	0.432
	0.67	0		0.6:0.1:0.3	1.9	14.72	3440	4711	94.47	0.503
	1.33	0		0.5:0.2:0.3	1.8	16.58	2829	4699	91.69	0.565
6	0	0	SrおよびBa	0.6:0:0.3	1.7	14.92	3177	4705	83.60	-
	0.33	0		0.6:0.05:0.3	1.6	15.02	3510	4739	89.91	-
	0.67	0		0.6:0.1:0.3	1.9	14.72	3440	4711	94.47	-
	1	0		0.6:0.15:0.3	1.9	14.72	2955	4684	80.37	-
7	0.33	0.6	SrおよびBa		1.7	16.62	3443	4751	92.56	0.550
	0.68	0.6			1.7	16.62	3248	4739	94.27	0.580

a, a+b: $AFe_a^{2+}Fe_b^{3+}O_{27}$ （ただし、AはSr, BaおよびPbから選択される少なくとも1種である）

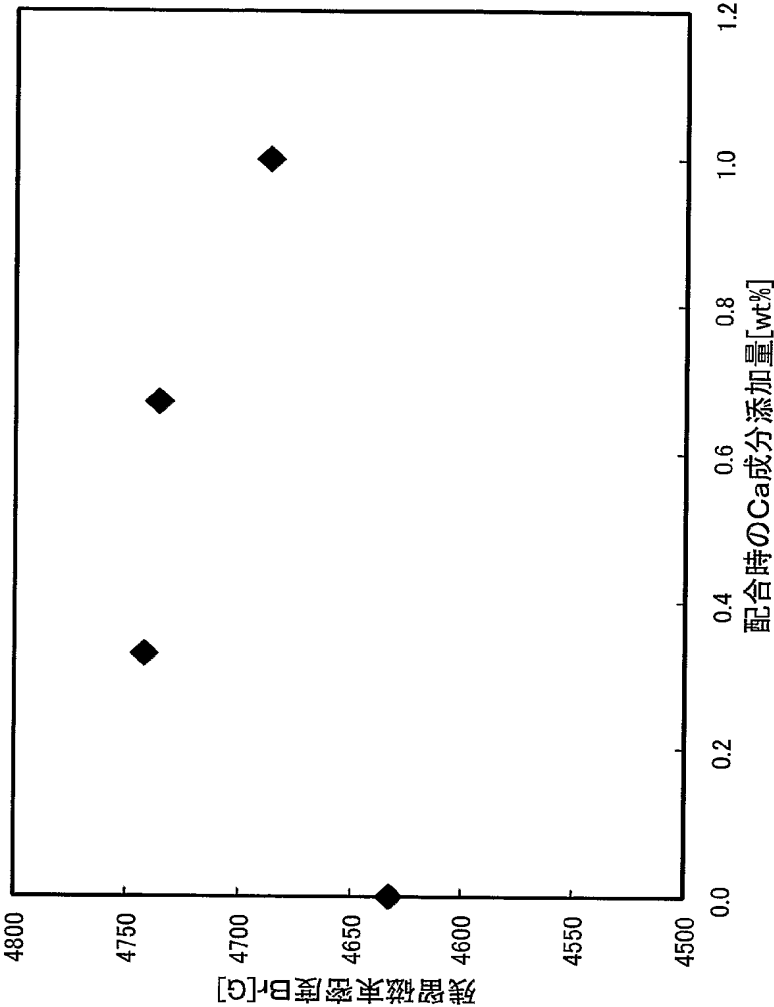
配合時はa=0(Fe^{2+} は仮焼きにより発生)

7/10

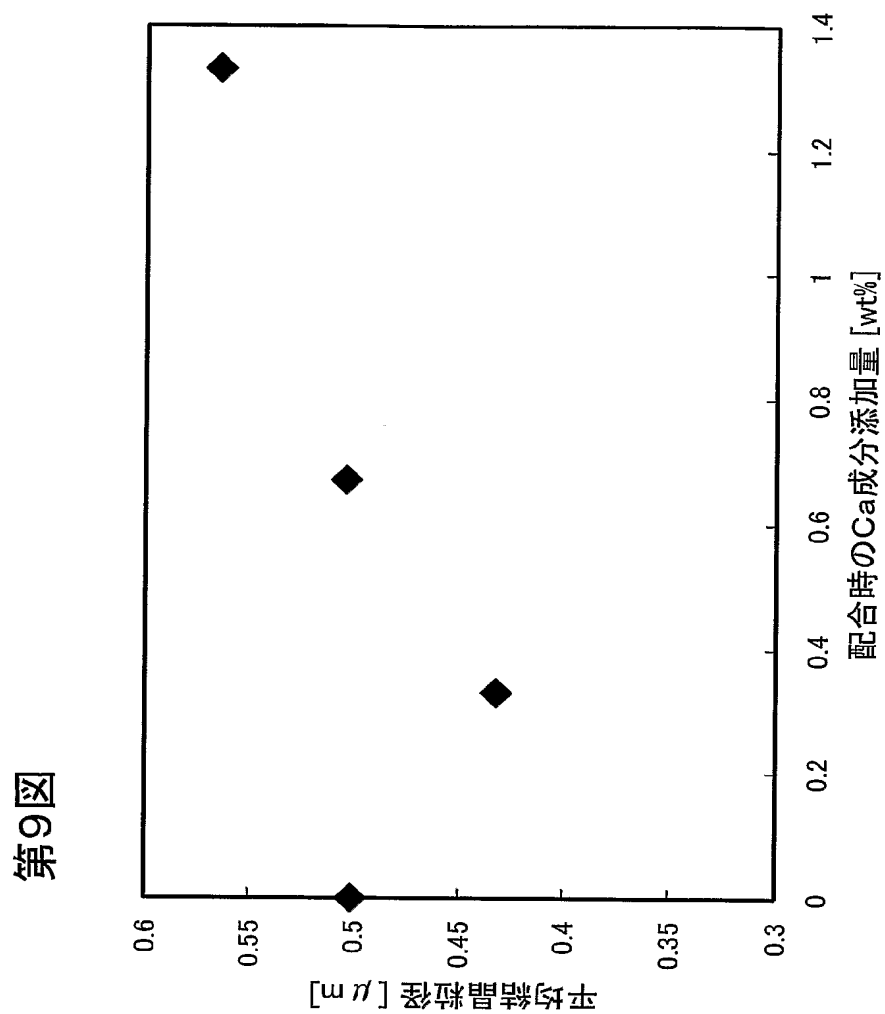
第7図



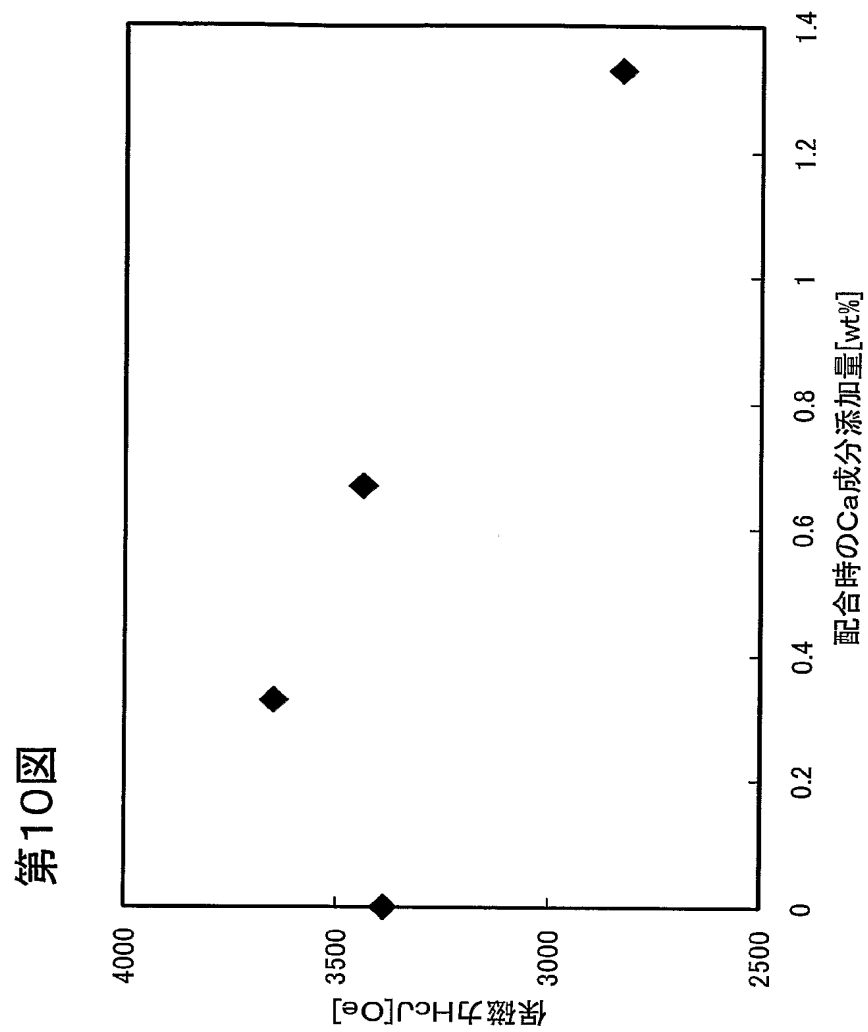
第8図



9/10



10/10



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/010593

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ H01F1/11, C04B35/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ H01F1/11, C04B35/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-251127 A (Hitachi Metals, Ltd.), 17 September, 1999 (17.09.99), Par. Nos. [0005] to [0009], [0017] (Family: none)	1-14
Y	JP 9-260124 A (Sumitomo Special Metals Co., Ltd.), 03 October, 1997 (03.10.97), Par. Nos. [0012] to [0020] & DE 69700776 D & WO 97/35815 A1 & EP 828695 A & CN 1181749 A & US 5866028 A1 & KR 236155 B & CN 1328979 A	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
02 September, 2004 (02.09.04)

Date of mailing of the international search report
21 September, 2004 (21.09.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010593

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-52943 A (Hitachi Metals, Ltd.), 23 February, 2001 (23.02.01), Par. Nos. [0019] to [0024] (Family: none)	1-14
Y	JP 2003-133120 A (Hitachi Metals, Ltd.), 09 May, 2003 (09.05.03), Par. No. [0018] (Family: none)	1-14
Y	JP 2001-110618 A (TDK Corp.), 20 April, 2001 (20.04.01), Par. Nos. [0067], [0068] (Family: none)	13,14
A	JP 2002-362968 A (TDK Corp.), 18 December, 2002 (18.12.02), Full text; all drawings (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01F 1/11, C04B 35/26

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01F 1/11, C04B 35/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 11-251127 A (日立金属株式会社) 1999. 09. 17, 【0005】～【0009】、【0017】 (ファミリーなし)	1～14
Y	JP 9-260124 A (住友特殊金属株式会社) 1997. 10. 03, 【0012】～【0020】 & DE 69700776 D & WO 97/35815 A1 & EP 828695 A & CN 1181749 A & U S 5866028 A1 & KR 236155 B & C N 1328979 A	1～14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 02. 09. 2004

国際調査報告の発送日 21. 9. 2004

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 山田 正文

5 R 8835

電話番号 03-3581-1101 内線 3565

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-52943 A (日立金属株式会社) 2001. 02. 23, 【0019】～【0024】 (ファミリー なし)	1～14
Y	JP 2003-133120 A (日立金属株式会社) 2003. 05. 09, 【0018】 (ファミリーなし)	1～14
Y	JP 2001-110618 A (ティーディーケイ株式会社) 2001. 04. 20, 【0067】、【0068】 (ファミリー なし)	13, 14
A	JP 2002-362968 A (ティーディーケイ株式会社) 2002. 12. 18, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1～14